

(DE 3306528)

(JUL 1984)

WO 8402727

JUL 1984

NISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>3</sup> :</b>  <b>D21H 3/78, 5/18</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 84/ 02727</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 19. Juli 1984 (19.07.84)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE83/00227 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 30. Dezember 1983 (30.12.83) <b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> P 32 48 667.7 P 33 06 528.4 <b>(32) Prioritätsdaten:</b> 30. Dezember 1982 (30.12.82) 24. Februar 1983 (24.02.83) <b>(33) Prioritätsland:</b> DE <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> LÜCHTRATH, Bern [DE/DE]; Ebertsklinge 22, D-8700 Würzburg (DE). <b>(72) Erfinder;und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> WEIGL, Josef [DE/DE]; Bauseweinallee 86, D-8000 München 60 (DE). ZEUNER, Manfred [DE/DE]; Angerstrasse 3, D-839 Passau (DE). <b>(74) Anwalt:</b> PÄTZOLD, Herbert; Mühlthaler Strasse 102, D-8000 München 71 (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, FI, JP, NO, US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

**(54) Title:** PAPER OR CARBOARD MATERIAL

**(54) Bezeichnung:** PAPIER, KARTON- ODER PAPPENARTIGER WERKSTOFF

**(57) Abstract**

Paper or cardboard material fabricated from a suspension of aqueous materials containing fibers incorporates, as a filler, calcium hydrosilicate having a high residual moisture content, said calcium hydrosilicate being preferably used in the form of acicular crystals and having a xonotlitic structure and fabricated according to a hydrothermal process with various hydration steps. The calcium hydrosilicate has the particularity of binding the hydrogen bridges. It binds to reinforce the rigidity of the sheet material texture appropriately at the hydrogen bridges between the fibers and also enables the bond of the hydrogen bridges between each other. It is also possible to use exclusively or substantially inorganic fibers to obtain non-flammable or hardly flammable papers and cardboards. To this effect, a synthetic fiber of magnesium and aluminium silicate is used in combination with glass fibers. The inorganic fibers are activated at least partially and are superficially coated by means of organic polyelectrolytes to treat them and form bonds of hydrogen bridges.

**(57) Zusammenfassung**

Ein papier-, karton- oder pappenartiger Werkstoff, hergestellt aus einer wässrigen faserhaltigen Stoffaufschlämmung, weist als Füllstoff ein Calciumhydrosilikat mit hoher Restfeuchtigkeit auf, das vorzugsweise nadelförmig kristallisiert verwendet wird, Xonotlit-Struktur aufweist und im Hydrothermalprozess mit verschiedenen Hydratisationsstufen hergestellt ist. Das Calciumhydrosilikat besitzt die besondere Fähigkeit Wasserstoffbrücken zu binden. Es lässt sich damit zur Unterstützung der Gefügefestigkeit des blattförmigen Werkstoffes vorteilhafterweise in die Wasserstoffbrücken zwischen den Fasern einbinden und vermag auch unter sich Wasserstoffbrücken zu binden. Dabei können auch ausschliesslich oder überwiegend anorganische Fasern verwendet werden, um nicht brennbare oder schwer entflammbare Papiere, Kartons und Pappen zu erhalten. Vorzugsweise wird dann eine synthetische Magnesium-Aluminiumsilikatfaser in Kombination mit Glasfasern verwendet. Die anorganischen Fasern sind mittels organischer Polyelektrolyte wenigstens stellenweise oberflächlich gecoatet und aktiviert, um sie zu Wasserstoffbrückenbindungen zu betätigen.

1

5

10

15

20

25

30

35

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KR	Republik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BE	Belgien	LK	Sri Lanka
BG	Bulgarien	LU	Luxemburg
BR	Brasilien	MC	Monaco
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MG	Madagaskar
CG	Kongo	MR	Mauritanien
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SD	Sudan
FR	Frankreich	SE	Schweden
GA	Gabun	SN	Senegal
GB	Vereinigtes Königreich	SU	Soviet Union
HU	Ungarn	TD	Tschad
JP	Japan	TG	Togo
KE	Demokratische Volksrepublik Korea	US	Vereinigte Staaten von Amerika

1

5

Papier-, karton- oder pappenartiger Werkstoff

10

Die Erfindung betrifft einen papier-, karton- oder pappenartigen Werkstoff hergestellt durch Blattbildung aus einer wässrigen faserhaltigen Stoffaufschlammung und Entwässerung der Stoffaufschlammung auf einem Sieb mit anschließender Trocknung, wobei die Gefügefestigkeit eines Blattes abhängig ist von Wasserstoffbrücken, die sich bei der Entwässerung zwischen den einzelnen Fasern bilden.

15

Die Bedeutung von anorganischen Füllstoffen im Hinblick auf bestimmte Papier-, Karton- und Pappenqualitäten, wie z.B. Weißgrad, Glätte, Opazität und Bedruckbarkeit sind bekannt.

20

25

Die Gefügefestigkeit von papier-, karton- oder pappenartigen Werkstoffen ist bekanntlich abhängig von der Anzahl der Wasserstoffbrücken zwischen den faserartigen Trägermaterialien des Werkstoffes, die sich beim Entwässern der Stoffaufschlammung bilden. Dabei verringert sich allerdings die Gefügefestigkeit des Werkstoffes mit steigendem Füllstoffgehalt, da die herkömmlichen anorganischen Füllstoffe die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Fasern blockieren oder behindern.

30

Bei herkömmlichen, leicht brennbaren papier-, karton- und pappenartigen Werkstoffen mit Cellulosefasern als Trägermaterial bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxyl-Gruppen an den Oberflächen der Cellulosefasern aus.

35

Zwischen anorganischen Fasern bilden sich dagegen keine Wasserstoffbrücken aus. Es sind daher Festigkeits- und/

1 oder Vernetzungshilfsmittel (organische Polyelektrolyte)  
 notwendig, die sich wenigstens stellweise adsorptiv an den  
 anorganischen Faseroberflächen anlagern, um dadurch  
 5 gecoatete, aktivierte Faserstellen zu bilden, zwischen  
 denen sich bei der Entwässerung der Stoffaufschlammung zur  
 Bindung der anorganischen Fasern, vergleichbar wie bei den  
 Cellulosefasern, Wasserstoffbrücken ausbilden.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen papier-, karton- oder  
 10 pappenartigen Werkstoff anzugeben, dessen Qualität durch  
 einen Füllstoff einstellbar ist, der aufgrund seiner be-  
 sonderen Eigenschaften die Gefügefestigkeit des blatt-  
 förmigen Werkstoffes weder blockiert noch behindert,  
 sondern im Gegenteil zu den bekannten Füllstoffen die  
 15 Gefügefestigkeit unterstützt oder positiv beeinflusst.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als  
 Füllstoff mit Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit,  
 kristallines Calciumsilikat verschiedener Hydratisations-  
 20 stufen vorgesehen ist, das zur Unterstützung der Gefüge-  
 festigkeit des Blattes in die Wasserstoffbrücken zwischen  
 den Fasern eingebunden ist.

Vorteilhafte Ausführungen ergeben sich aus den Merkmalen  
 25 der Unteransprüche.

Der erfindungsgemäße Füllstoff weist damit eine besondere  
 Affinität zu organischen Fasern und zu gecoateten,  
 aktivierten anorganischen Fasern mit Wasserstoffbrücken-  
 30 bindungsfähigkeit auf und unterscheidet sich damit  
 wesentlich von herkömmlichen Füllstoffen, wie z.B. Talkum,  
 Kaolin, Gips, Schwerspat, Kreide, Magnesit, Dolomit,  
 Titanweiß, Zinkspat und Zinkweiß.

35 Besonders vorteilhaft ist es, wenn ein nadelförmig kristal-  
 lisiertes Calciumhydrosilikat verwendet wird, das Xonotlit-

- 1 Struktur besitzt. Solche Calciumhydrosilikate lassen  
sich vorteilhafterweise synthetisch im Hydrothermalprozeß  
hergestellten und besitzten im wesentlichen die Formel  
 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Ca}_6 [(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .
- 5 So läßt sich Calciumhydrosilikat bekanntlich durch eine  
Direkt-Synthese aus Kalk und Kieselsäure unter bestimmten  
Mineralisationsbedingungen durch Fällungsprozesse oder  
aus Kalk und Quarzsand mit Wasser unter Druck bei hohen  
Temperaturen herstellen, wobei die Mengenverhältnisse  
10 gemäß dem gewünschten Endprodukt variiert werden können  
und dabei auch verschiedene Hydratisationsstufen erzielt  
werden können, um Restfeuchtigkeiten von 2 bis etwa 50 Gew.-%  
sicherstellen zu können. Unterschiedliche Restfeuchtig-  
keiten der kristallinen synthetischen Calciumhydrosilikate-  
15 werden bei der Herstellung durch verschiedene Hydratisations-  
stufen erhalten.

- Überraschenderweise zeigte es sich, daß ein Xonotlit mit  
einer minimalen Restfeuchte etwa entsprechend der Formel  
20  $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$  keine Wasser-  
stoffbrückenbindungsfähigkeit besitzt. Das hängt wahr-  
scheinlich damit zusammen, daß an der Oberfläche der  
Xonotlit-Kristalle weitgehend Siloxangruppen und nur ver-  
einzelte Silanolgruppen vorhanden sind. Je höher der  
25 Wassergehalt des synthetischen Xonotlits ist um so größer  
ist jedoch der Anteil der Silanolgruppen, die sich an den  
Xonotlit-Kristalloberflächen ausbilden können und die be-  
fähigt sind, Wasserstoffbrücken zu binden.
- 30 Erfinderseits wurde also besonders erkannt, daß solche  
synthetischen kristallinen Calciumsilikate verschiedener  
Hydratisationsstufen bevorzugt als Füllstoffe mit Wasser-  
stoffbrückenbindungsfähigkeit im aufgabengemäßen Sinne  
verwendbar sind, die eine relativ hohe Restfeuchtigkeit  
35 vorzugsweise von 2 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  vorzugs-  
weise um 40 bis 50 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  besitzen.

- 1 Xonotlitische Calciumhydrosilikate besitzen eine hohe spezifische Oberfläche und enthalten weniger als 1% an freier kristalliner Kieselsäure.
- 5 Auch unter definierten Trocknungsbedingungen lassen sich kristalline Calciumhydrosilikate mit Restfeuchten von 2 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% einstellen. Mittels Differentialthermoanalyse und Differentialthermogravimetrie zeigen sich Veränderungen bei xonotlitischen Calciumhydrosilikat im
- 10 Temperaturbereich oberhalb 500°C, die durch Umwandlung von einer Xonotlit-Struktur zur Wollastonit-Struktur erklärt werden können.
- Synthetische, kristalline Calciumhydrosilikate mit hohen
- 15 Restfeuchtigkeiten besitzen kurze Alterungsfähigkeit bei Zutritt von Luft. Das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß sich durch Zutritt von CO<sub>2</sub> aus der Luft an den Oberflächen der wasserreichen Calciumhydrosilikate
- 20 Karbonate bilden, die die Wasserstoffbrückenbindungs-fähigkeit vereiteln, also wahrscheinlich die vorhandenen Silanolgruppen blockieren. Es zeigte sich, daß ein Xonotlit mit einer Restfeuchte von etwa 42 % H<sub>2</sub>O seine guten Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit bei einer Lagerzeit von 1 Woche wesentlich eingebüßt hatte. Außer der ober-
- 25 flächlichen Karbonatisierung kann das auch damit zusammenhängen, daß bei einer längeren Lagerung von synthetischen kristallinem Calciumhydrosilikat mit hohem Wassergehalt, Wasser abgeschieden wird. Wichtig ist dabei, daß es sich um originäre Wassergehalte handelt. Xonotlit mit niedrigen
- 30 Wassergehalten, der keine Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit besitzt, erhält diese nicht dadurch, daß man ihn in einer wässrigen Trübe ansetzt und dort längere Zeit rührt.
- 35 Die vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Füllstoffes kommen auch dann wirksam zur Geltung, wenn die

- 1 Fasern wenigstens teilweise aus synthetischen, im Hydrothermalprozeß hergestellten Magnesium-Aluminiumsilikatfasern bestehen. Solche Silikatfasern können im Mittel aus 45%  $\text{SiO}_2$ , 20%  $\text{CaO}$ , 15%  $\text{MgO}$ , 12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{NaO}$ , 5%  $\text{Fe}$  bestehen und können eine Länge von 1 bis 5 mm bei einem mittleren Durchmesser von 3 bis  $5\mu\text{m}$  aufweisen. Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung solcher Silikatfasern ist in der DE-OS 28 29 692 offenbart.
- 5
- 10 Die anorganischen Fasern können mit Vorteil auch Glasfasern enthalten. Dabei können die Glasfasern eine Länge von 3 bis 12 mm und einen mittleren Durchmesser von 10 bis  $14\mu\text{m}$  aufweisen. Vorzugsweise weisen die Glasfasern eine größere Länge auf als die im Hydrothermalprozeß hergestellten
- 15 Magnesium-Aluminiumsilikatfasern.

Damit die anorganischen Fasern in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu binden, werden sie durch Zugabe von Festigkeits- und/oder Vernetzungshilfsmittel in Form von

20 organischen Polyelektrolyten wenigstens stellenweise gecoatet und aktiviert.

Nach der Erfindung lassen sich damit vor allem auch nicht brennbare oder schwer entflammbare Papiere, Kartons und

25 Pappen angeben bzw. herstellen, die ausschließlich oder überwiegend aus anorganischen Fasern und wenigstens einem anorganischen Füllstoff bestehen, der eine auffällige Affinität zu den aktivierten, gecoateten anorganischen Fasern aufweist und sich dabei - Dank seiner Fähigkeit,

30 Wasserstoffbrücken zu binden - vorteilhafterweise in die Wasserstoffbrücken zwischen den aktivierten, anorganischen Fasern einbinden läßt und auch unter sich Wasserstoffbrücken bindet, um dadurch die Gefügefestigkeit zwischen den Fasern, den Fasern und den Füllstoffen und zwischen den Füllstoffen

35 zu unterstützen oder wenigstens positiv zu beeinflussen.

1 Nach der deutschen Industrienorm DIN 4102 "Brandverhalten  
von Baustoffen und Bauteilen", Ausgabe September 1977,  
sind Feuerwiderstandsklassen F30, F60 und F90 für Bau-  
stoffe der Klasse A1 und A2 definiert. Die Erfindung um-  
5 faßt damit vor allem auch nicht brennbare oder schwer  
entflammbare Papiere, Kartons und Pappen, die wenigstens  
die F30-Bedingung für Baustoffe der Klasse A1 und A2 er-  
füllen. Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Papiere,  
Kartons und Pappen falz- und rillfähig ausbilden, so daß  
10 sie zur Herstellung von brandsicheren Verpackungen, wie  
Kartons und Schachteln, geeignet sind. Die Werkstoffe  
lassen sich mit jedem bekannten Verfahren bedrucken.  
Durch entsprechende Oberflächenbehandlung sind den er-  
findungsgemäßen Papieren, Kartons und Pappen hinsichtlich  
15 ihrer Verwendbarkeit vor allem auf dem Bausektor, ein-  
schließlich dem Studio- und Ausstellungsbau sowie für  
Displays praktisch keine Grenzen gesetzt. Dabei können  
die erfindungsgemäßen Papiere, Kartons und Pappen aus  
anorganischen Fasern oder überwiegend aus solchen Fasern  
20 vorteilhafterweise asbestfaserfrei sein.

Dank der hohen Restfeuchtigkeitsgehalte der erfindungsgemäß  
in nicht brennbaren oder schwer entflammbaren Papieren,  
Kartons und Pappen verwendeten Calciumhydrosilikat-Füll-  
25 stoffe besitzen derartige Papier- oder Pappenwerkstoffe  
vorteilhafterweise eine überraschend hohe Wärmedämmfähig-  
keit, wenn sie - wie z.B. bei Bränden extrem hohen  
Temperaturen ausgesetzt werden. Das hängt wahrscheinlich  
damit zusammen, daß die erfindungsgemäßen Füllstoffe so  
30 lange eine hohe Wärmedämmfähigkeit besitzen, bis sie unter  
der Einwirkung hoher Temperaturen ihr gebundenes Wasser  
abgegeben haben und sich dabei wahrscheinlich mehr oder  
weniger von einer Xonotlit-Struktur in eine Wollastonit-  
Struktur umgewandelt haben.



en

- 1 Erfindungsgemäß lassen sich besonders gute Ergebnisse erzielen, wenn das kristallisierte Calciumhydroxilikat ein Längen-/Breitenverhältnis von 10:1 bis 200:1 aufweist, wenn das kristallisierte Calciumhydroxilikat außerdem Xonotlit-Struktur besitzt oder ein hydratisierter Wollastonit ist. Der nadelförmig kristallisierte Xonotlit oder bandförmig kristallisiertes Calciumhydroxilikat besitzt vorteilhafterweise auch ein Längen-/Breitenverhältnis von 100:1 bis 50:1 und weist Breitenabmessungen unter 1µm auf.

10

15

20

mäßig

25

er

30

35

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Papier, karton- oder pappenartiger Werkstoff, hergestellt durch Blattbildung aus einer wässrigen faserhaltigen Stoffaufschlammung und Entwässerung der Stoffaufschlammung auf einem Sieb mit anschließender Trocknung, wobei die Gefügefestigkeit eines Blattes abhängig ist von Wasserstoffbrücken, die sich bei der Entwässerung zwischen den einzelnen Fasern bilden, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllstoff mit Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit kristallines Calciumsilikat verschiedener Hydratisationsstufen vorgesehen ist, das zur Unterstützung der Gefügefestigkeit des Blattes in die Wasserstoffbrücken zwischen den Fasern eingebunden ist.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kristallisierte Calciumhydrosilikat ein hohes Längen-/Breitenverhältnis sowie eine Breitenabmessung unter 1 µm besitzt.

3. Werkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kristallisierte Calciumhydrosilikat ein Längen-/Breitenverhältnis von 10:1 bis 200:1 aufweist.

4. Werkstoff nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kristallisierte Calciumhydrosilikat Xonotlit-Struktur besitzt.

5. Werkstoff nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Calciumhydrosilikat ein hydratisierter Wollastonit ist.

- 1 6. Werkstoff nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das nadelförmig kristallisierte Xonotlit oder bandförmig kristallisiertes Calciumhydrosilikat ein Längen-/Breitenverhältnis von 100:1 bis 50:1 und Breiten-  
5 abmessungen unter  $1\mu\text{m}$  aufweist.
7. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Calciumhydrosilikat synthetisch im Hydrothermalprozeß hergestellt ist und im wesentlichen die  
10 Formel  $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Ca}_6 [(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  besitzt, wobei die Restfeuchtigkeit 2 bis etwa 50 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  beträgt.
8. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
15 die Fasern wenigstens teilweise aus synthetischen, im Hydrothermalprozeß hergestellten Magnesium-Aluminium-silikatfasern bestehen.
9. Werkstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß  
20 die Magnesium-Aluminiumsilikatfasern im Mittel etwa aus 45%  $\text{SiO}_2$ , 20%  $\text{CaO}$ , 15  $\text{MgO}$ , 12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{NaO}$  und 5%  $\text{Fe}$  bestehen.
10. Werkstoff nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet,  
25 daß die Magnesium-Aluminiumsilikatfasern eine Länge von 1 bis 5 mm bei einem mittleren Durchmesser von 3 bis  $5\mu\text{m}$  aufweist.
11. Werkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß  
30 ein Anteil der anorganischen Fasern aus Glasfasern besteht.
12. Werkstoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfasern eine Länge von 3 bis 12 mm, vorzugsweise 3 bis 6 mm und einen mittleren Durchmesser von 10 bis  $14\mu\text{m}$ , vorzugsweise 12 bis  $13\mu\text{m}$  aufweisen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE83/00227

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>1</sup>

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC  
Int.Cl.<sup>3</sup>: D21H 3/78; D21H 5/18

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>

Classification System

Classification Symbols

Int.Cl.<sup>3</sup>

C09C; D21H

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>14</sup>

Category <sup>6</sup>	Citation of Document, <sup>15</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>
X	DE, A, 2162920 (HEBEL GASBETONWERK), 28 June 1973, see claims 1,2; page 6, first paragraph ---	1-10
X	DE, A, 2256886 (HEBEL GASBETONWERK), 12 June 1974; see claim 1; page 8, last paragraph page 9, first paragraph ---	1-10
X	GB, A, 1385810 (REIMBOLD & STRICK), 26 February 1975, see the whole document ---	1-7
X	EP, A, 0002468 (INTONG), 27 June 1979, see claims 1-21, 24; page 12 ---	1-7
X	GB, A, 1585490 (TURNER & NEWELL), 4 March 1981, see the whole document ---	1-3
X	DE, A, 2829692 (ADVANCED MINERAL RESEARCH), 18 January 1979, see the whole document (Cited in the application) ---	1-3,8-10
P,X	FR, A, 2516529 (F. CLEMENTI et al.), 20 May 1983, see claims 1,12; example 1; page 10 ---	1

<sup>6</sup> Special categories of cited documents: <sup>15</sup>

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Δ" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search <sup>1</sup>

6 March 1984 (06.03.84)

Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>

23 March 1984 (23.03.84)

International Searching Authority <sup>3</sup>

European Patent Office

Signature of Authorized Officer <sup>10</sup>

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No <sup>18</sup>
	line 11; page 11, line 25 ---	
A	Abstr. Bull. Inst. Paper Chem. Vol. 45, No.1, July 1974, Appleton, WI (US), O. Huber et al.: "A new fully synthetic pigment for paper manufacture and finishing", see abstract 381, Wochbl. Papierfabr. 101, No. 20, 788-92, October 1973 ---	1-7
A	WO, A, 81/03397 (DEXTER), 26 November 1981, see claims 1-9; page 7, lines 8-24; pages 12-14 ---	1-3,5,11,12
A	DE, A, 2753651 (K. HOLBEK), 8 June 1978 ---	
A	DE, B, 1210112 (JOHNS-MANVILLE), 3 February 1966 ---	
A	DE, B, 1137299 (PITTSBURGH PLATE GLASS), 27 September 1962 ---	
A	US, A, 2919222 (G.E. HALL Jr.), 29 December 1959 ---	
A	GB, A, 732733 (H.I. THOMPSON), 29 June 1955 -----	

Th  
pa  
se  
PaTh  
pa  
inPa  
ci

DE

--  
DE  
--  
GE  
--  
EF--  
GE  
--  
DE--  
EF  
--  
WO  
--  
D-  
D  
-  
D  
-  
U  
-  
F  
S

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/DE 83/00227 (SA 6332)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/03/84

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 2162920	28/06/73	NL-A- 7216143 FR-A- 2163451 BE-A- 791644 JP-A- 48067325	19/06/73 27/07/73 21/05/73 14/09/73
DE-A- 2256886	12/06/74	None	
GB-A- 1385810	26/02/75	None	
EP-A- 0002468	27/06/79	WO-A- 7900336 SE-B- 422047 SE-A- 7713682	14/06/79 15/02/82 03/06/79
GB-A- 1585490	04/03/81	None	
DE-A- 2829692	18/01/79	GB-A- 2001041 US-A- 4234380 AT-B- 365248 CA-A- 1117273 SE-B- 414397 SE-A- 7707999	24/01/79 18/11/80 28/12/81 02/02/82 28/07/80 09/01/79
FR-A- 2516529	20/05/83	DE-A- 3242332	01/06/83
WO-A- 8103397	26/11/81	BE-A- 888774 EP-A- 0051599	12/11/81 19/05/82
DE-A- 2753651	08/06/78	NL-A- 7713424 FR-A- 2377883 BE-A- 861518 JP-A- 53094605 GB-A- 1597369 CA-A- 1113661 SE-A- 7713454	06/06/78 18/08/78 05/06/78 18/08/78 09/09/81 08/12/81 04/06/78
DE-B- 1210112		None	
DE-B- 1137299		None	
US-A- 2919222		None	

For more details about this annex :  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/DE 83/00227 (SA 6332

GB-A- 732733

US-A- 2730475

US-A- 2635390

For more details about this annex :  
 see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. K

Na

In

II. I

Klas

In

III.

A

X

X

X

X

X

X

IV. ✓

Da

Inti

Form

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 83/00227

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)<sup>3</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl.<sup>3</sup>: D 21 H 3/78; D 21 H 5/18

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>4</sup>	
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. <sup>3</sup>	C 09 C; D 21 H
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>5</sup>	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>6</sup>

Art <sup>7</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile <sup>17</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>18</sup>
X	DE, A, 2162920 (HEBEL GASBETONWERK) 28. Juni 1973, siehe Ansprüche 1,2; Seite 6, erster Absatz	1-10
X	DE, A, 2256886 (HEBEL GASBETONWERK) 12. Juni 1974, siehe Anspruch 1; Seite 8, letzter Absatz; Seite 9, erster Absatz	1-10
X	GB, A, 1385810 (REIMBOLD & STRICK) 26. Februar 1975, siehe das ganze Dokument	1-7
X	EP, A, 0002468 (INTONG) 27. Juni 1979, siehe Ansprüche 1-21, 24; Seite 12	1-7
X	GB, A, 1585490 (TURNER & NEWELL) 4. März 1981, siehe das ganze Dokument	1-3
X	DE, A, 2829692 (ADVANCED MINERAL RESERACH) 18. Januar 1979, siehe das ganze Dokument (In der Anmeldung erwähnt)	1-3,8-10

<sup>1</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>15</sup>:<sup>"A"</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<sup>"E"</sup> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<sup>"L"</sup> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<sup>"O"</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<sup>"P"</sup> Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<sup>"T"</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<sup>"X"</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<sup>"Y"</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<sup>"&"</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<sup>2</sup>

6. März 1984

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts<sup>2</sup>

23 MARS 1984

Internationale Recherchenbehörde<sup>1</sup>

Europäisches Patentamt

Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten<sup>1</sup>

G.L.M. KRUYDENBERG



## III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (FORTSETZUNG VON BLATT 2)

Art*	ennzeichnung der Verö fen l chung * soweit erf. rderlich nter Angabe der maßgeb i hen Teile 17	Bet Anspruch Nr 18
P,X	FR, A, 2516529 (F. CLEMENTI u.a.) 20. Mai 1983, siehe Ansprüche 1,12; Beispiel 1; Seite 10, Zeile 11 - Seite 11, Zeile 25 --	1
A	Abstr.Bull.Inst.Paper Chem. Band 45, Nr. 1, Juli 1974, Appleton, Wi (US) O. Huber u.a.: "A new fully synthetic pigment for paper manufacture and finishing", siehe Zusammenfassung 381, Wochbl.Papierfabr.101, Nr. 20, 788-92, 31. Oktober 1973, --	1-7
A	WO, A, 81/03397 (DEXTER) 26. November 1981, siehe Ansprüche 1-9; Seite 7, Zeilen 8-24; Seiten 12-14 --	1-3,5,11,12
A	DE, A, 2753651 (K. HOLBEK) 8. Juni 1978	
A	DE, B, 1210112 (JOHNS-MANVILLE) 3. Februar 1966	
A	DE, B, 1137299 (PITTSBURGH PLATE GLASS) 27. September 1962	
A	US, A, 2919222 (G.E. HALL Jr.) 29. Dezember 1959	
A	GB, A, 732733 (H.I. THOMPSON) 29. Juni 1955 -----	

In  
de  
fü  
Far  
EuDi  
ohIm  
ri  
Pa

DE

---

DE

---

GB

---

EP

---

GB

---

DE

---

FR

---

WO

---

DE

---

DE

---

DE

---

US

Fü

si

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/DE 83/00227 (SA 6332)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 14/03/84

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 2162920	28/06/73	NL-A- 7216143	19/06/73
		FR-A- 2163451	27/07/73
		BE-A- 791644	21/05/73
		JP-A- 48067325	14/09/73
DE-A- 2256886	12/06/74	Keine	
GB-A- 1385810	26/02/75	Keine	
EP-A- 0002468	27/06/79	WO-A- 7900336	14/06/79
		SE-B- 422047	15/02/82
		SE-A- 7713682	03/06/79
GB-A- 1585490	04/03/81	Keine	
DE-A- 2829692	18/01/79	GB-A- 2001041	24/01/79
		US-A- 4234380	18/11/80
		AT-B- 365248	28/12/81
		CA-A- 1117273	02/02/82
		SE-B- 414397	28/07/80
		SE-A- 7707999	09/01/79
FR-A- 2516529	20/05/83	DE-A- 3242332	01/06/83
WO-A- 8103397	26/11/81	BE-A- 888774	12/11/81
		EP-A- 0051599	19/05/82
DE-A- 2753651	08/06/78	NL-A- 7713424	06/06/78
		FR-A- 2377883	18/08/78
		BE-A- 861518	05/06/78
		JP-A- 53094605	18/08/78
		GB-A- 1597369	09/09/81
		CA-A- 1113661	08/12/81
		SE-A- 7713454	04/06/78
DE-B- 1210112		Keine	
DE-B- 1137299		Keine	
US-A- 2919222		Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :  
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts Nr. 12/82

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/ DE 83/00227 (SA 6332)

---

---

GB-A- 732733

US-A- 2730475

US-A- 2635390

---

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :  
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82